

ШЕВЯКОВА Ирина Юрьевна

НИЗКОРАЗМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПРОВОДНИКИ
НА ОСНОВЕ КАТИОН-РАДИКАЛЬНЫХ СОЛЕЙ
С ФОТОХРОМНЫМИ МОНОНИТРОЗИЛЬНЫМИ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ АНИОНАМИ

02.00.04 - физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Черноголовка «2004

Работа выполнена в Институте проблем химической физики РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук Ягубский Эдуард Борисович

Научный консультант:

доктор физико-математических наук Шибаета Римма Павловна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук Нефёдов Сергей Евгеньевич,

кандидат физико-математических наук

старший научный сотрудник Швачко Юрий Николаевич

Ведущая организация:

Международный томографический центр Сибирского отделения РАН

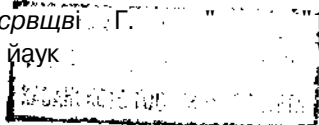
Защита состоится « 21 » &H\$ЦЬ\$ 2004 г. в A-U час на заседании диссертационного совета Д 002.082.02 при Институте проблем химической физики РАН по адресу: 142432, Московская обл., г. Черноголовка, просп. академика Н.Н. Семенова 1, корпус общего назначения Института проблем химической физики РАН

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИПХФ РАН

Автореферат разослан « 17 » /WHI}ti.x 2004? г.

Ученый секретарь

диссертационного сръцвй Г.
доктор химических наук



Джабиев Т.С.

© Шевякова И.Ю., 2004 г.

© Институт проблем химической физики РАН, 2004 г.

Актуальность темы

На стыке синтетической химии и физики твердого тела сформировалось новое научное направление - химия и физика молекулярных низкоразмерных металлов и сверхпроводников. Молекулярные низкоразмерные проводники представляют собой совершенно новый тип электропроводящих соединений, для которых характерен тонкий баланс между различными типами электронных неустойчивостей. Их изучение дало много важных результатов в разных областях физики твердого тела (переходы металл-изолятор и металл-сверхпроводник, квантовые осцилляции Шубникова - де Гааза и де Гааза-ван - Альфена, фазовые переходы, индуцируемые магнитным полем, угловые осцилляции магнитосопротивления и др.). К настоящему времени синтезировано около 80 низкоразмерных органических сверхпроводников, которые по своей природе являются катион-радикальными солями. Максимальная температура сверхпроводящего перехода в них достигла 13K. Хотя поиск новых низкоразмерных молекулярных сверхпроводников в классе ион-радикальных солей продолжается, интерес в этой области в последние годы в значительной степени сместился в сторону создания полифункциональных материалов, комбинирующих (сверх)проводимость с другими физическими явлениями. Дизайн и синтез гибридных молекулярных систем, сочетающих два или более физических свойства, таких как (сверх)проводимость, магнетизм, фотохромизм, ионную проводимость, нелинейные оптические свойства и др., являются в настоящее время одними из наиболее активно развивающихся направлений в химии и физике новых материалов. Сочетание этих свойств в одной кристаллической решётке и их синергизм может привести к новым физическим явлениям и новым приложениям в молекулярной электронике.

Настоящая работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы, связанной с созданием полифункциональных материалов с заданными свойствами. Предлагаемые в работе синтез и исследование новых электропроводящих соединений, в которых проводимость может сосуществовать с фотохромизмом, имеют не только фундаментальное, но и прикладное значение. В частности, такого рода материалы представляют большой интерес в качестве возможных элементов устройств хранения и передачи ин-

формации. Синтез катион-радикальных солей с фотохромными анионами открывает возможность изучения влияния электронных возбуждений в анионной системе на (сверх)проводящую электронную систему. Исследование такого типа молекулярных комплексов является актуальным в плане установления корреляции между их структурными особенностями и полифункциональными свойствами.

Цель работы

Цель работы состояла в разработке методик синтеза и роста монокристаллов новых катион-радикальных солей органических доноров с фотохромными мононитрозильными металлокомплексными анионами, исследовании электропроводящих свойств, изучении возможности получения фотохромных проводящих материалов на основе катион-радикальных солей, анализе структуры и проводящих свойств соединений.

Научная новизна диссертационной работы

Предлагаемый в диссертации подход к синтезу полифункциональных материалов, основанный на использовании в качестве противоионов для синтеза проводящих катион-радикальных солей фотохромных мононитрозильных комплексных анионов переходных металлов, является оригинальным. Синтетический поиск проводился путём варьирования органических доноров и фотохромных мононитрозильных металлокомплексных анионов в качестве компонентов проводящих катион-радикальных солей.

Впервые с целью создания новых полифункциональных соединений был использован органический донор нового типа BDH-TTP (2,5-бис(1,3-дитиолан-2-илиден)-1,3,4,6-тетратиапентален), не содержащий в своей структуре тетратиафульваленового фрагмента.

Для синтеза электропроводящих катион-радикальных солей впервые были использованы мононитрозильные комплексные анионы рутения и осмия в качестве противоионов.

Впервые было обнаружено влияние индуцированных светом метастабильных состояний в фотохромном нитропруссидном анионе на проводящую электронную систему в катион-радикальной соли $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_x\text{K[FeNO(CN)}_5\text{]}_2$.

Научно-практическая значимость работы

Проведенные исследования расширяют возможности синтеза новых проводящих соединений на основе катион-радикальных солей с

фотохромными анионами. Используемый в работе новый подход к выбору анионов может привести к созданию нового типа молекулярных материалов, подходящих для записи информации. Основные результаты диссертационной работы имеют фундаментальное значение для развития нового направления в области синтеза полифункциональных материалов и представляют интерес как для исследователей, работающих в области органических проводников, так и занимающихся изучением фотохромных материалов.

Личный вклад автора

Автором были синтезированы некоторые исходные соединения, получены монокристаллы 17 новых катион-радикальных солей с фотохромными анионами и изучены их проводящие свойства. Исследования спектров отражения и спектров ЭПР были проведены совместно с к. ф.-м. н. Н.В. Дричко и к. ф.-м. н. С.В. Капельницким соответственно. Рентгеноструктурный анализ (РСА) всех полученных соединений проводился в Институте физики твёрдого тела РАН (Черноголовка) д. ф.-м. н. Р.П. Шибяевой, к. ф.-м. н. С.С. Хасановым, к. ф.-м. н. Л.В. Зориной и С. В. Симоновым.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедшие в диссертационную работу были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих конференциях: международной конференции «International Symposium on Crystalline Organic Metals, ISCOM 99» (Оксфорд, Англия, 1999), III научной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов (Москва, 2001), на международном симпозиуме «Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications» (Познань, Польша, 2001), Всероссийской конференции молодых ученых «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 2001), конференции «Новые материалы и технологии. Инновации XXI века. Научные исследования в наукоградах Московской области» (Черноголовка, 2001), международной конференции «International Symposium on Crystalline Organic Metals, ISCOM 2001» (Хоккайдо, Япония, 2001), международной конференции «International Conference on Science Technology of Synthetic Metals» (Шанхай, Китай, 2002), международной школе-конференции NATO Advanced Study Institute «Organic Conductors, Superconductors and Magnets: From Synthesis to

Molecular Electronics» (Корфу, Греция, 2003), на III Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2003), международной конференции «International Symposium on Crystalline Organic Metals, ISCOM 2003» (Порт Буржене, Франция, 2003), конкурсе молодых ученых ИПХФ РАН им. СМ. Батурина (Черноголовка, 2003).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей в реферируемых зарубежных и российских журналах, список которых приведен в конце автореферата.

Работа выполнялась в рамках программы РАН «Новые принципы и методы направленного синтеза веществ с заданными свойствами» и при поддержке РФФИ (проекты № 03-03-32207, 03-03-06231), INTAS(№ 00-0651).

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка используемых литературных источников. Работа изложена на 137 страницах, содержит 62 рисунка и 23 таблицы. Список цитируемой литературы включает 199 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель, задачи и основные результаты работы, научная новизна и практическая значимость.

В литературном обзоре (главы I, II) проанализировано становление и развитие области низкоразмерных молекулярных проводников и сверхпроводников, рассмотрены структурные особенности и свойства органических проводников на основе ион-радикальных солей доноров и акцепторов и методы получения кристаллов катион-радикальных солей. **Представлен анализ** работ по синтезу полифункциональных материалов, в которых катион-радикальная система отвечает за проводящие свойства, а анионная система обладает собственными физическими свойствами (магнитными или фотохромными). Описана структура и свойства фотохромных монокитрозильных металлокомплексных анионов, которые были использованы в работе

в качестве противоионов для синтеза электропроводящих катион-радикальных солей. Соли на основе нитропруссидного (NP) аниона $[\text{FeNO}(\text{CN})]^{2-}$ и аналогичных ему октаэдрических анионов, содержащих NO-группу, под действием света с длиной волны 350-540 нм образуют при низких температурах два долгоживущих метастабильных состояния SI и SII. Обратные переходы в основное состояние GS происходят при нагревании или облучении светом с длиной волны 620-760 нм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа [M.D. Carducci et al., *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 2669] существование долгоживущих метастабильных состояний в нитропруссиде натрия после облучения светом связано с изменением координации нитрозильной группы по отношению к атому железа.

Для синтеза новых молекулярных проводников на основе органических катион-радикальных солей в настоящей работе были использованы следующие я-электронные органические доноры: TTT - тетра-тиотетрацен, TSeT - тетраселено-тетрацен, BEDT-TTF - бис(этилендитио)тетратиафульвален, DOET - диоксандиилдитиотетратиафульвален, BDH-TTP - бис(ди-тиоланилиден)тетратиапентален (рис. 1).

В экспериментальной части (глава III) описан метод электрокристаллизации, который использовался для получения кристаллов молекулярных проводников (рис. 2). Метод заключается в электрохимическом окислении донора в присутствии электролита, анион которого необходимо ввести в состав катион-радикальной соли.

Приведены методики получения монокристаллов катион-радикальных солей TXT ($X = \text{S}, \text{Se}$), BEDT-TTF, DOET и BDH-TTP с фотохромными мононитрозильными металлокомплексными анионами.

В этом разделе описаны физико-химические и физические методы исследования и анализа некоторых исходных электролитов (цик-

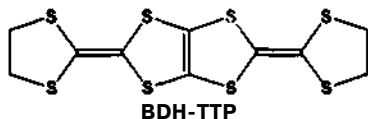
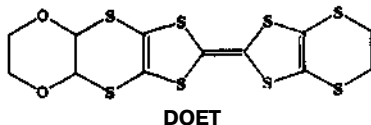
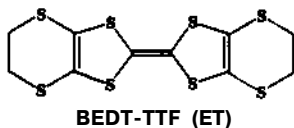


Рис. 1. Структурные формулы молекул органических доноров

лическая вольтамперометрия, инфракрасная спектроскопия (ИК)) и кристаллов новых катион-радикальных солей (метод измерения электрической проводимости, Раман- и ИК-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс, изучение спектров отражения в поляризованном свете).

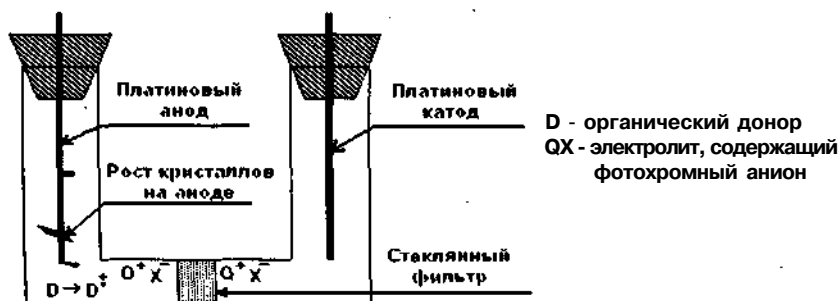


Рис. 2. Электрохимическая ячейка для выращивания кристаллов катион-радикальных солей

В главе IV, которая состоит из четырёх параграфов, изложены результаты синтеза, рентгеноструктурных исследований, изучения электропроводящих и оптических свойств кристаллов новых катион-радикальных солей органических доноров TXT ($X = S, Se$), BEDT-TTF, DOET и BDH-TTP с фотохромным NP анионом $[FeNO(CN)_5]^{2-}$ (табл. 1).

Таблица 1

Катион-радикальные соли с нитропруссидным анионом $[FeNO(CN)_5]^{2-}$

Катион-радикальная соль	σ_{RT}^a ($Om^{-1}cm^{-1}$)
(TTT) ₃ [FeNO(CN) ₅] (I)	$6 \cdot 10^{-2}$, Пн ^b
(TSeT) ₃ [FeNO(CN) ₅] (II)	5–7, Пн ^b
β'' -(BEDT-TTF) ₄ (MeNH ₃)[FeNO(CN) ₅] ₂ (III)	6, М ^c
(BEDT-TTF) ₃ [FeNO(CN) ₅]·C ₂ H ₄ Cl ₂ (IV)	2, Пн ^b
(BEDT-TTF) ₃ [FeNO(CN) ₅]·C ₂ H ₅ Cl ₃ (V)	2, Пн ^b
β'' -(BEDT-TTF) ₂ [FeNO(CN) ₅] (VI)	0.5–3, Пн ^b
β -(DOET) ₄ [FeNO(CN) ₅] _{1.25} ·(C ₆ H ₅ Cl) _{0.75} (VII)	1–2, Пн ^b
κ -(BDH-TTP) ₄ [FeNO(CN) ₅]·C ₆ H ₅ NO ₂ (VIII)	3–6, М ^c
κ -(BDH-TTP) ₄ [FeNO(CN) ₅] (IX)	3–6, М ^c
(BDH-TTP) ₂ [FeNO(CN) ₅] (X)	10^{-4} , Пн ^b

^a σ_{RT} - электрическая проводимость при температуре 298K, ^bПн - полупроводник, ^cМ - металл.

В § 1 описаны особенности синтеза кристаллов (I, II, табл. 1). Монокристаллы этих солей для PCA были получены при постепенном увеличении тока в электрохимической ячейке от 0.25 до 1.25 цА в процессе роста кристаллов.

Характерным для структуры (I) и (II) является присутствие стопок тетрагалькогентетраценов, между которыми располагаются неупорядоченные анионы $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ (рис. 3).

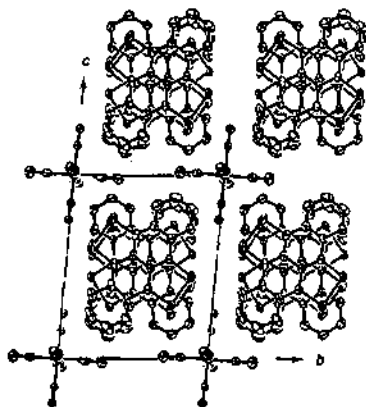


Рис. 3. Проекция структуры $(\text{TSeT})_3[\text{FeNO}(\text{CN})_5](\text{II})$ вдоль направления а

В соли (I) Fe-N-O связь параллельна направлению стопок ТТТ, т. е. перпендикулярна плоскости ТТТ, тогда как в (II) связь N-O приблизительно параллельна плоскости TSeT и находится между катион-радикальными стопками. Катионные стопки сформированы из триад ТТТ или TSeT с межплоскостным расстоянием 3.40 или 3.47 Å соответственно. Анализ длин связей ТТТ и TSeT показал локализацию заряда в триадах, в которых одна молекула является нейтральной, а две другие имеют заряд +1 ($\text{I}^+ - \text{II}^0 - \text{I}^+$).

Обе соли проявляют полупроводниковые свойства, что обусловлено нерегулярностью стопок и локализацией заряда в триадах. Однако комнатная проводимость кристаллов (II) вдоль направления стопок значительно выше (табл. 1), чем у кристаллов (I). Такое различие в проводимости связано с более сильным взаимодействием в стопках между 4p-электронами Se по сравнению с 3p-электронами S.

При изучении температурной зависимости сопротивления кристаллов (II) обнаружены два фазовых перехода полупроводник...полупроводник (рис. 4). Первый переход происходит при 285К (фаза 2) и является обратимым, если температура образца не опускается ниже 200К. При этом сопротивление кристаллов падает в 3-5 раз. Второй фазовый переход проявляется в виде резкого скачка сопротивления примерно в 100 раз в области 160-170К. Новое состояние (фаза 3) является необратимым в интервале температур 80-293К.

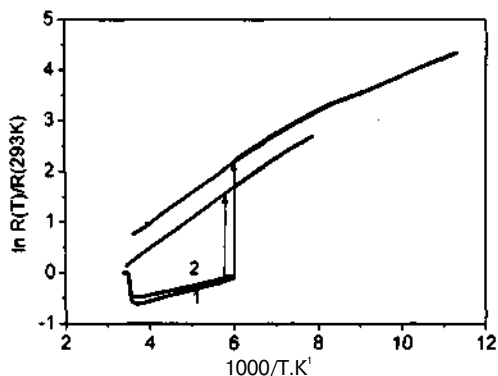


Рис. 4. Температурная зависимость сопротивления, измеренная для двух (1, 2) кристаллов $(TSeT)_3[FeNO(CN)_5]$ (II). Стрелками указаны скачки сопротивления при втором фазовом переходе

Исследование спектров отражения кристаллов (II) в ИК-области подтвердило присутствие заряженных и нейтральных молекул TSeT. Обнаружено, что фазовый переход при 160К проявляется в спектрах и является необратимым.

Сравнительный анализ структуры кристаллов (II) до и после переходов показал, что при обоих переходах происходит перераспределение заряда в триадах TSeT. На это указывает характерное изменение длин связей Se...Se в молекуле донора (табл. 2).

В отличие от исходной фазы 1, в которой имеет место локализация заряда на отдельных молекулах TSeT в триадах ($I^+ - II^0 - I^+$), в фазе 3 зарядовое состояние молекул является практически одинаковым TSeT (+0.67). Межплоскостные расстояния в стопках TSeT постепенно выравниваются при переходе от фазы 1 к фазам 2 и 3. В фазе 3 расстояния внутри триад и между ними становятся одинаковыми.

**Длины связей Se...Se в TSeT I и II и межплоскостные расстояния
в стопках (TSeT)₃[FeNO(CN)₅]**

	Se1...Se2 в I	Se3...Se4 в I	Se5...Se6 в II	I-II в триаде	I-II между триадами
Фаза 1 ^a	2.3160(7)	2.3113(9)	2.3278(7)	3.475(5)	3.603(4)
Фаза 2 ^b	2.3187(8)	2.3140(9)	2.3241(8)	3.469(7)	3.561(6)
Фаза 3 ^c	2.3169(15)	2.3186(16)	2.3172(15)	3.47(3)	3.50(2)

^aT = 295K, ^bT = 240K, ^cT = 295K, кристаллы этой фазы для PCA были получены медленным охлаждением исходных кристаллов до -30K с последующим нагреванием их до 295K.

Фазы 1-3 отличаются по числу и величине укороченных межмолекулярных контактов. Наибольшее число контактов Se...Se в стопке наблюдается в структуре фазы 2. Для неё же характерно и самое короткое межстопочное расстояние Se...Se. Увеличение проводимости кристаллов при переходе из фазы 1 в фазу 2 коррелирует со структурными особенностями этой фазы: меньшей зарядовой локализацией в триадах и более сильным взаимодействием в стопках по сравнению с фазой 1. Хотя в структуре фазы 3 отсутствует локализация заряда в триадах, а межплоскостные расстояния в стопках являются практически одинаковыми, проводимость этой фазы много ниже, чем фазы 2. Вероятно, это связано с тем, что при фазовом переходе из состояния 2 в 3 существенно изменяется способ перекрывания между триадами в стопках. В результате чего расстояния Se...Se в триадах укорачиваются, а между триадами удлиняются, что должно приводить к усилению взаимодействий внутри триад и их ослаблению между триадами в стопках. По-видимому, в случае фазы 3 мы имеем одномерную систему локализованных зарядов. Анализ значений межстопочных контактов Se...Se показывает, что фаза 3 является наиболее одномерной. Кроме того, в фазе 3 происходит резкая перестройка контактов типа катион...анион из-за изменения их взаимной ориентации.

В § 2 представлены результаты исследования влияния электролитов (солей нитропруссидов) на состав и проводящие свойства катион-радикальных солей BEDT-TTF с NP анионом [FeNO(CN)₅]²⁻. Ранее [L. Kushch et al., *Synth. Met.* 102 (1999) 1646] при электрохимическом окислении BEDT-TTF в присутствии нитропруссидов щелочных металлов и нитропруссидов аммония были получены кристаллы органических металлов состава (BEDT-TTF)₄M[FeNO(CN)₅]₂

(M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄), содержащих в анионном слое однозарядные катионы металлов и катион аммония. В настоящей работе в качестве электролитов использовались нитропруссид катиона бария (Ba²⁺), ионный радиус которого близок по ионному радиусу к катиону K⁺ и нитропруssiды тетраэдрических органических катионов (MeNH₃)⁺, (Me₄N)⁺ и (Ph₄P)⁺. Было обнаружено, что за исключением наименьшего по размеру органического катиона (MeNH₃)⁺, катионы (Me₄N)⁺ и (Ph₄P)⁺, а также катион Ba²⁺ не входят в состав солей BEDT-TTF с анионом [FeNO(CN)₅]²⁻ (IV—VI, схема 1).

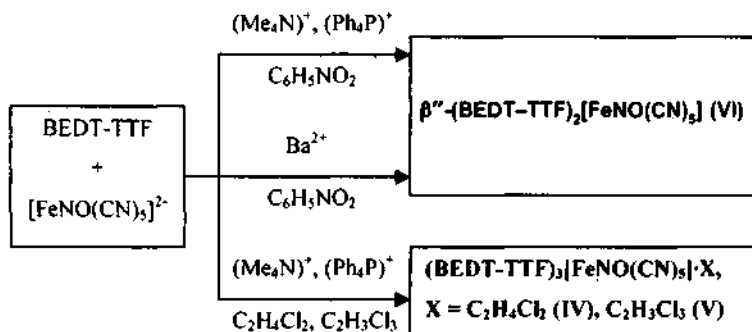


Схема 1

Из схемы 1 видно, что критическим фактором, влияющим на состав этих солей, является природа используемых для синтеза растворителей.

В случае использования электролита (MeNH₃)₂[FeNO(CN)₅]·H₂O были получены монокристаллы соли (III, табл. 1), которая проявляет металлические свойства до 4.2K и является изоструктурной органическим металлам (BEDT-TTF)₄M[FeNO(CN)₅]₂ (M = Na, K, Rb, Cs, Tl, NH₄). В отличие от последних в (III) было найдено разупорядочение (по присутствию диффузных линий) с удвоением периода a=6.7 Å, что связано с входением в состав кристаллов несимметричного катиона (MeNH₃)⁺.

По своим проводящим свойствам соли (IV—VI) являются полупроводниками (табл. 1). Следует отметить, что проводимость кристаллов соли с полным переносом заряда (VI) приблизительно на 2-3 порядка выше, чем у квазиодномерных проводников на основе ион-радикальных солей с полным переносом заряда.

В § 3 изложены результаты синтеза, исследования структуры и проводящих свойств кристаллов катион-радикальной соли на основе несимметричного донора DOET с $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$. В качестве электролита для синтеза соли использовали $\text{K}_2[\text{FeNO}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а в качестве растворителей - нитробензол, бензонитрил, 1,1,2-трихлорэтан и хлорбензол. В отличие от BEDT-TTF кристаллы соли DOET росли только в хлорбензоле. Результаты PCA полученных кристаллов показали, что образующийся комплекс имеет состав $(\text{DOET})_4[\text{FeNO}(\text{CN})_{5,125}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_{0,75}]$ (VII, табл. 1). Вероятно молекула хлорбензола, входя в структуру, стабилизирует образование катион-радикальной соли.

Характерным для структуры кристаллов (VII) является присутствие катион-радикальных слоев, чередующихся со слоями, состоящими из нитропруссидных анионов и молекул хлорбензола.

Катион-радикальный слой (3-типа построен из стопок DOET, между которыми существует большое число укороченных S...S контактов. Стопки состоят из centrosимметричных димеров DOET с межплоскостным расстоянием 3.62 Å. Расстояние между димерами значительно больше (3.85 Å), что связано со стерическим эффектом диоксановых циклов, которые располагаются между димерами.

В анионном слое соли (VII) существуют две независимые позиции аниона $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$, одна из которых полностью заселена анионом, а в другой анион и растворитель смешаны в отношении 0.25:0.75. Оба аниона являются неупорядоченными.

Сильная димеризация катион-радикалов в стопках и возможная локализация заряда в димерах обуславливают относительно низкую проводимость кристаллов ($1-2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), которая падает с понижением температуры.

В § 4 обсуждаются соли, полученные на основе донора нового типа BDH-TTP, не содержащего тетрагалькогенфульваленового фрагмента. К настоящему времени влияние природы аниона на структуру и свойства солей BDH-TTP мало изучены, поэтому синтез новых солей BDH-TTP и исследование их структуры и свойств представляют большой интерес.

Варьируя условия электрохимического синтеза, были получены монокристаллы солей BDH-TTP с NP анионом разной стехиометрии и состава (VIII—X, схема 2). Обнаружено, что природа растворителя, сила тока и температура электрокристаллизации оказывают боль-

шое влияние на состав и качество кристаллов (схема 2). Наиболее качественные монокристаллы, пригодные для PCA, были получены при повышенной температуре (55 °C) в нитробензоле.

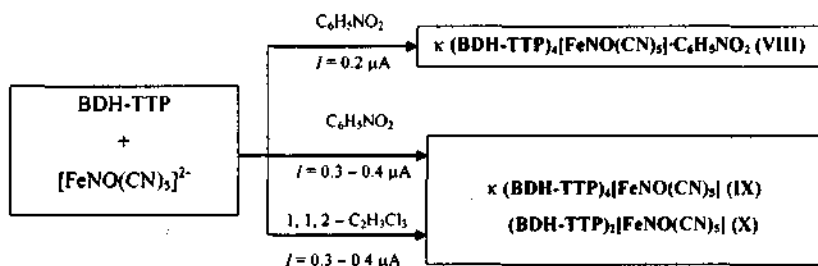


Схема 2

Катион-радикальные соли (VIII), (IX) имеют слоистую структуру, в которой слои BDH-TTP чередуются с анионными слоями (рис. 5). В состав анионного слоя соли (VIII) входят также молекулы растворителя (нитробензол). Катион-радикальные слои в (VIII), (IX) имеют одинаковую упаковку к-типа, т. е. построены из centrosymmetричных димеров, расположенных по отношению друг к другу паркетным способом под углом $\sim 80^\circ$. В (IX) слои состоят из одного типа димеров, тогда как в (VIII) они построены из двух кристаллографически независимых димеров I-I_r, II-II_r.

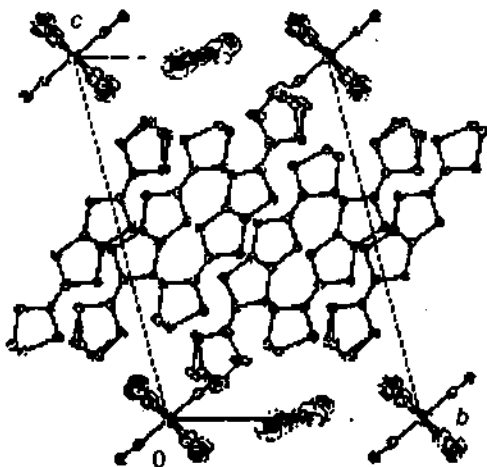


Рис. 5. Проекция структуры $K-(BDH-TTP)_4[FeNO(CN)_5]C_6H_5NO_2$ (VIII) вдоль направления а

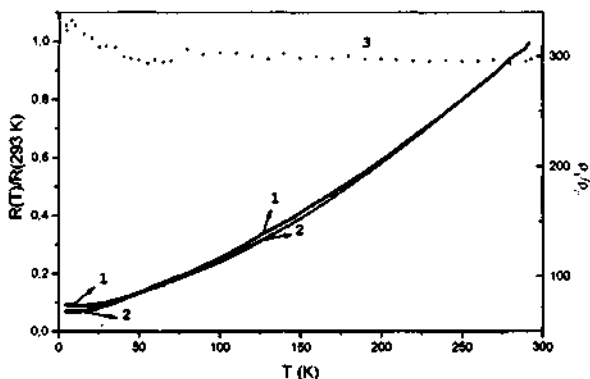
Однако эти димеры не отличаются по способу перекрытия катион-радикалов, а межплоскостные расстояния в них близки (3.39(3) и 3.44(4) Å, соответственно). В обеих солях внутри димеров и особенно между димерами существуют многочисленные укороченные межмолекулярные контакты, которые образуют равномерную двумерную сетку, обеспечивающую межкатионное взаимодействие в слое.

В анионных слоях обеих солей наблюдается беспорядок. В (VIII) он вызван тем, что нецентросимметричные анионы NP и молекулы нитробензола расположены в центрах симметрии. В связи с этим атомы NO-группы аниона и NO_2 -группы растворителя равновероятно распределены по двум позициям. В анионном слое соли (IX) позиции NP заселены наполовину, что свидетельствует о наличии трансляционного беспорядка. Кроме того, в анионах присутствует беспорядок, связанный с положением NO-группы.

Анализ структуры солей (VIII), (IX) показал, что несмотря на вхождение в кристаллическую решётку соли (VIII) молекулы растворителя внутренняя структура катион-радикальных слоев в этих солях практически идентична. В этом плане соли BDH-TTP существенно отличаются от солей BEDT-TTF, в которых гостевая молекула растворителя оказывает большое влияние на структуру катион-радикального слоя.

Соли (VIII) и (IX) с частичным переносом заряда являются стабильными квазидвумерными металлами с проводимостью $3.0\text{--}6.0 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Проводимость (VIII), (IX) в направлении, перпендикулярном к плоскости слоев, - на три порядка ниже, что свидетельствует о дву-

мерном характере проводимости в этих солях. Температурные зависимости сопротивления кристаллов обеих солей подобны (рис. 6) и показывают металлическое поведение вплоть



ДО температуры **Рис 6.** Температурная зависимость сопротивления **ЖИДКОГО** **ГЕЛИ** кристаллов: 1 – $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4[\text{FeNO}(\text{CN})_5]\cdot\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (VIII), 2 – $\kappa\text{-(BDH-TTP)}_4[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$ (IX), 3 – анизотропия проводимости кристаллов (VIII) (4.2K).

Анализ структуры и свойств солей (VIII), (IX) показывает, что двумерная природа проводимости и ее металлическое поведение, характерные для этих солей, связаны с их структурными особенностями: образованием проводящих катион-радикальных слоев BDH-TTP к-типа с равномерной сеткой межмолекулярных взаимодействий.

Кристаллы соли β -(BDH-TTP)₂[FeNO(CN)₅] (X) имеют низкую комнатную проводимость ($\sigma_{RT} \sim 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), которая падает при понижении температуры, что характерно для солей с полным переносом заряда.

Глава V посвящена синтезу и изучению свойств молекулярных проводников на основе катион-радикальных солей BEDT-TTF с фотохромными анионами $[\text{MNOX}_5]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Ru}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br ; $\text{M}=\text{Os}$, $\text{X}=\text{Cl}$) (табл. 3).

Таблица 3

Катион-радикальные соли BEDT-TTF с анионами $[\text{MNOX}_5]^{2-}$
($\text{M}=\text{Ru}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br ; $\text{M}=\text{Os}$, $\text{X}=\text{Cl}$)

Катион-радикальная соль	σ_{RT}^a ($\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$)
κ -(BEDT-TTF) ₄ [RuNOBr ₅]·C ₆ H ₅ CN (XI)	1–2, Пп ^b
κ -(BEDT-TTF) ₄ [RuNOCl ₅]·C ₆ H ₅ CN (XII)	1–2, Пп ^b
κ -(BEDT-TTF) ₄ [OsNOCl ₅]·C ₆ H ₅ CN (XIII)	1–2, Пп ^b
δ -(BEDT-TTF) ₄ [RuNOCl ₅] _{1/33} (XIV)	12–16, Т (Пм – Из) ^c ~ 75K
δ -(BEDT-TTF) ₄ [RuNOBr ₅] (XV)	12–16, Т (Пм – Из) ^c ~ 80K
δ -(BEDT-TTF) ₃ [OsNOCl ₅] (XVI)	12–16, Т (М – Из) ^d ~ 50K
β -(BEDT-TTF) ₂ [OsNOCl ₅] (XVII)	0.08–0.1, Пп ^b

^a σ_{RT} – электрическая проводимость при T=298K, ^bПп – полупроводник, ^cТ (Пм – Из) температура перехода полуметалл-изолятор, ^dТ (М–Из) температура перехода металл-изолятор.

Исследование влияния условий электрокристаллизации на образование, состав и проводящие свойства этих солей показало, что температура электрокристаллизации оказывает решающее влияние на фазовый состав солей, тогда как растворители (бензонитрил, нитробензол), электролит и сила тока влияют только на качество кристаллов (схема 3).

Соли (XI–XIII) являются изоструктурными. Для них характерно присутствие проводящих катион-радикальных слоев BEDT-TTF к-типа, которые чередуются со слоями, состоящими из анионов $[\text{MNOX}_5]^{2-}$ и молекул растворителя (бензонитрил). Как и в случае к-соли BDH-TTP (VIII, рис. 5) катион-радикальные слои построены из двух кристаллографически независимых centrosymmetric димеров, расположенных по отношению друг к другу паркетным спосо-

бом под углом $\sim 81^\circ$. Однако в отличие от димеров в соли BDH-TTP димеры в кристаллах (XI—XIII) существенно отличаются по способу перекрывания и межплоскостным расстояниям (3.71 и 3.46 Å).

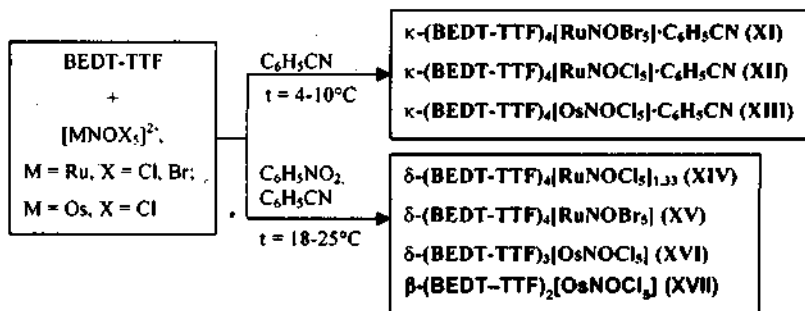


Схема 3

Проводимость кристаллов (XI—XIII) при комнатной температуре, измеренная в плоскости слоев BEDT-TTF, составляет $1-2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ и падает при понижении температуры. Активационное поведение проводимости вероятно является следствием возможной локализации электронов в димерах из-за неоднородного характера взаимодействий в катион-радикальном слое.

Соли (XIV–XVI, 6-фазы) являются изоструктурными. Однако в отличие от «Os-кристаллов» (XVI) в «Ru-кристаллах» (XIV, XV) наряду с основными рефлексам на рентгенограммах вращения наблюдаются сателлитные рефлексы диффузного характера, указывающие на присутствие в $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{RuNOCl}_3]_{1.33}$ соизмеримой, а в $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{RuNOBr}_3]$ несоизмеримой модуляции с периодами $3a$ и $2.5a$ соответственно.

Кристаллы (XIV–XVI) имеют слоистую структуру, в которой катион-радикальные слои BEDT-TTF чередуются с анионными слоями вдоль направления c (рис. 7).

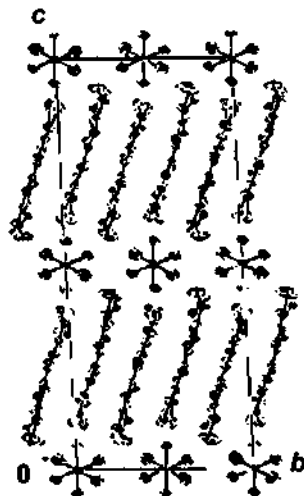


Рис. 7. Проекция структуры $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{RuNOCl}_3]_{1.33}$ (XIV) вдоль направления a

Катион-радикальные слои построены из стопок BEDT-TTF, идущих вдоль *b*, между которыми существуют укороченные боковые контакты S...S вдоль направления *a*. Плоскости молекул BEDT-TTF внутри стопок параллельны, а длинные оси молекул развернуты относительно друг друга на угол $\sim 30^\circ$ (δ -тип упаковки).

Проводимость кристаллов (XIV-XVI) при комнатной температуре в плоскости катион-радикальных слоев практически одинакова и составляет $12\text{--}16 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. При понижении температуры сопротивление кристаллов (XIV) слабо растёт до $\sim 75 \text{ K}$ ($E_g = 0.006 \text{ эВ}$) и затем начинает резко возрастать (переход полуметалл-изолятор, рис. 8, кривая 2)).

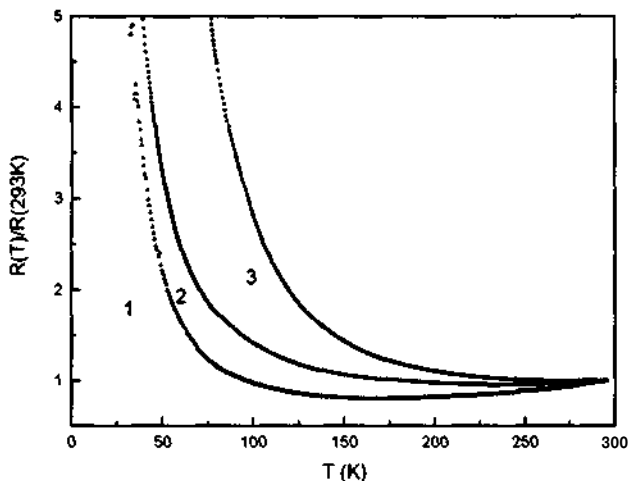


Рис. 8. Температурная зависимость сопротивления кристаллов:

- 1 – $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_3[\text{OsNOCl}_5]$ (XVI), 2 – $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{RuNOCl}_5]_{1.33}$ (XIV),
3 – $\delta\text{-(BEDT-TTF)}_4[\text{RuNOBr}_5]$ (XV).

Было также обнаружено, что значения комнатной проводимости этих кристаллов и кривые температурной зависимости сопротивления, измеренные в проводящей плоскости вдоль осей *a* и *b*, очень подобны. Таким образом проводимость (XIV) в плоскости *ab* является изотропной, что коррелирует с двумерным характером Ферми поверхности, рассчитанной для этих кристаллов [I. Yu. Shevyakova et al., *J. Solid State Chem.* 168 (2002) 514]. В случае (XV) резкий рост сопротивления (переход полуметалл-изолятор) происходит при температуре -125 K (рис. 8, кривая 3)). Полуметаллический характер

проводимости в кристаллах (XIV, XV) до их перехода в диэлектрическое состояние возможно связан с существованием структурных модуляций в этих кристаллах. В этой связи следует отметить, что в кристаллах (XVI), в которых сверхструктурные рефлексы не наблюдаются, поведение проводимости до перехода в диэлектрическое состояние (-50K) носит металлический характер (рис. 8, кривая 1).

Глава VI посвящена анализу исследований методом ЭПР влияния индуцированных светом метастабильных состояний NP аниона на проводящую катион-радикальную систему BEDT-TTF в молекулярном металле $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{K[FeNO(CN)}_5\text{)]}_2$.

Наличие в полученных нитропрусидах парамагнитного катиона позволяет применить для их исследования высокочувствительный метод ЭПР. В этом случае парамагнитная проводящая катионная система может служить зондом, позволяющим, с одной стороны, судить о генерации и гибели метастабильных состояний фотохромного нитропруssidного аниона, а с другой, исследовать влияние этих состояний на саму проводящую систему.

Выбор соли $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{K[FeNO(CN)}_5\text{)]}_2$ в качестве объекта исследования для сравнительного изучения её магнитных свойств методом ЭПР до и после облучения светом определялся следующими причинами. Соль образует довольно крупные монокристаллы (удлиненные до 3 мм пластинки) хорошего качества и согласно результатам дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) [S. Schmickler et al., *Z. für Kristallogr. Suppl. Issue* 16 (1999) 96] обладает фотохромными свойствами. После облучения при 100K в ДСК-спектре соли наблюдается широкий экзотермический пик с максимумом при $\sim 125\text{K}$, связанный с разрушением метастабильных состояний NP аниона. Кроме того в отличие от всех других солей, полученных в работе, в структуре этой соли положение группы NO в кристаллической решётке является строго фиксированным. В структуре соли обнаружены укороченные контакты C...O, S...N и C...N между катионами BEDT-TTF и NP анионами [С. Хасанов и др., *Коорд. Химия* 27 (2001) 283]. Поэтому можно было ожидать, что переход аниона NP в метастабильные состояния должен влиять на электронные свойства проводящих катионных слоев в этой соли.

Спектр ЭПР необлучённого кристалла представляет собой одинокую симметричную линию с $d=2.009$ и является сигналом спинового резонанса электронов проводимости катионных слоев (спиновая восприимчивость соли почти не зависит от температуры).

Монокристалл соли облучали в резонаторе спектрометра ЭПР светом аргонового лазера с длиной волны 514.5 нм. Облучение проводилось при 50К в течение 150 и 300 мин., а спектры записывались - при 3.3, 6 и 10К. Спектры фотооблученных кристаллов сравнивались со спектрами до облучения.

В результате облучения в спектрах ЭПР наблюдались очень слабые изменения. Необходимо отметить, что глубина проникновения света с длиной волны 514.5 нм в кристаллы β'' -(BEDT-TTF)₄K[FeNO(CN)₅]₂ - 0.5 мкм, что составляет всего около 4 % от толщины исследованных образцов. Поэтому спектр поглощения ЭПР после облучения можно записать в виде:

$$S_{\text{ир}} = k \cdot S_{\text{б}} + D, \quad (1)$$

где $k \approx 1$, $S_{\text{б}}$ - спектр до облучения, D - разностный спектр.

Разностный спектр может быть интерпретирован как дополнительный сигнал ЭПР, возникающий в результате облучения. Разностный спектр аппроксимировался суперпозицией двух линий лоренцевой формы: $D \approx D_1 + D_2$. Коэффициент k и параметры аппроксимирующих лоренцианов определялись методом наименьших квадратов из уравнения (1). На рис. 9 показан спектр необлученного кристалла и разностный спектр $D \approx S_{\text{ир}} - k \cdot S_{\text{б}}$, а также две линии (4, 5), суперпозиция которых аппроксимирует сигнал D . Полуширина спектра необлученного образца ДН при 6К составляет 3.3 Гс, а полуширины компонент D_1 и D_2 дополнительного сигнала, возникающего после 300 минут облучения, равны 7 Гс и 10 Гс соответственно. Величина g -фактора, соответствующего сигналу D_1 , составляет 2.009, тогда как для D_2 $g=2.004$. Совпадение g -факторов сигнала D_1 и сигнала спинового резонанса электронов проводимости указывает на то, что сигнал D_1 дают электроны катионных слоев BEDT-TTF. Сигнал D_2 также вероятно относится к катионам BEDT-TTF, так как NP анион как в основном, так и метастабильном состояниях является диамагнитным.

Возникновение после облучения двух дополнительных сигналов от парамагнитных центров (BEDT-TTF)₄K[FeNO(CN)₅]₂, вероятно, связано с существованием двух метастабильных состояний NP аниона (SI и SII), которые заселяются в результате облучения светом и влияют на электронную систему BEDT-TTF. Было обнаруже-

но, что интенсивность дополнительного сигнала D возрастает с увеличением времени облучения, а при отогреве до комнатной температуры этот сигнал исчезает, что подтверждает его связь с образованием метастабильных состояний NP аниона.

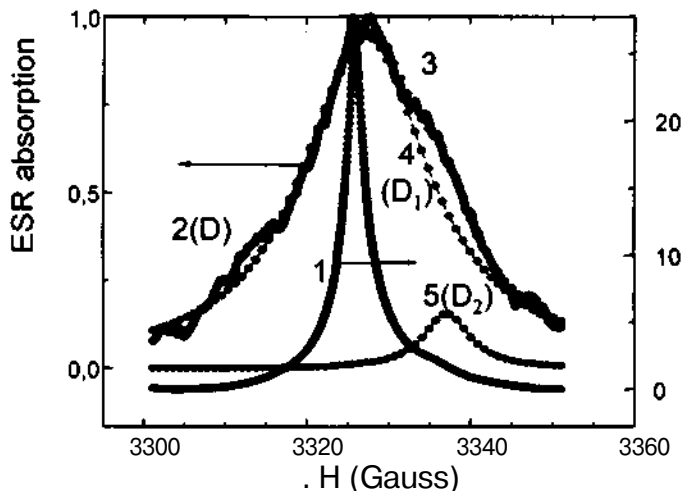


Рис. 9. Спектры ЭПР (сигнал поглощения) при $T = 6\text{ K}$. 1 - спектр до облучения, 2 - дополнительный сигнал D, возникающий после облучения в течение 300 мин., 3 - аппроксимация сигнала D суперпозицией двух лоренцианов, 4, 5 - соответствующие лоренцианы D, и D_2

Исследования температурных зависимостей интегральных интенсивностей компонент D, и D_2 дополнительного сигнала в интервале температур 3.3-10K показало, что эти зависимости согласуются с законом Кюри. Это указывает на то, что дополнительные сигналы дают локализованные в катионных слоях BEDT-TTF магнитные моменты, возникающие после облучения кристалла $\beta''\text{-(BEDT-TTF)}_4\text{K[FeNO(CN)}_5\text{]}_2$.

Частичная локализация электронов в проводящем слое вероятно возникает из-за структурного беспорядка, который появляется в катион-радикальной системе BEDT-TTF вследствие изменения координации NO-группы при переходе части анионов NP в метастабильные состояния SI и SII. Таким образом впервые обнаружено влияние фотохромной анионной системы на проводящую органическую систему в катион-радикальной соли с фотохромным анионом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проанализировано становление и развитие области низкоразмерных молекулярных органических проводников и сверхпроводников. Отмечено, что в последние годы внимание в этой области в значительной степени переключилось на создание полифункциональных материалов, сочетающих (сверх)проводимость с другими физическими явлениями.

2. Получены монокристаллы квазиодномерных проводников на основе катион-радикальных солей тетратиатетрацена (ТТТ) и тетраселенотетрацена (TSeT) с фотохромным нитропруссидным анионом $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ и исследованы их проводящие свойства. Обнаружены два фазовых перехода в кристаллах $(\text{TSeT})_3[\text{FeNO}(\text{CN})_5]$ при 285K и 160K. При первом переходе (285K), который является обратимым, сопротивление падает в 3-5 раз. Второй переход сопровождается резким скачком сопротивления и является необратимым в интервале температур 80-293K. Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии изучена природа переходов. Показано, что эти переходы связаны с изменением зарядового состояния молекул TSeT и характера перекрытия между триадами TSeT в проводящих катион-радикальных стопках.

3. Исследовано электрохимическое окисление органического донора BEDT-TTF в присутствии различных нитропруссидов и обнаружено, что в отличие от однозарядных катионов щелочных металлов двухзарядный катион Ba^{2+} и тетраалкиламмонийные катионы не входят в состав солей BEDT-TTF с нитропруссидным анионом.

4. Впервые использованы в качестве противоионов в катион-радикальных солях фотохромные анионы $[\text{MNOX}_5]^{2-}$ ($\text{M}=\text{Ru}$, $\text{X}=\text{Cl}$, Br ; $\text{M}=\text{Os}$, $\text{X}=\text{Cl}$) и изучено влияние условий электрокристаллизации на образование, состав и проводящие свойства солей BEDT-TTF с этими анионами. Получены в виде монокристаллов катион-радикальные соли разной стехиометрии (соотношение катион/анион = 4:1, 3:1 и 2:1), среди которых обнаружена соль с переходом металл-изолятор. Найдены корреляции между проводящими свойствами солей и их молекулярными и кристаллическими структурами. Установлено, что вхождение растворителя в кристаллическую решётку солей, оказывает влияние на структуру катионного слоя и как следствие на проводящие свойства солей.

5. Получены монокристаллы катион-радикальных солей на основе органического донора нового типа BDH-TTP, не содержащего тетрагалькогенфульваленового фрагмента, с нитропруссидным анионом и изучены их электропроводящие свойства. Обнаружены стабильные квазидвумерные металлы в этом семействе солей. Найдено, что в отличие от солей BEDT-TTF вхождение молекул растворителя в кристаллическую решётку солей BDH-TTP не оказывает существенного влияния на тип упаковки катион-радикального слоя и проводящие свойства солей.

6. Методом ЭПР исследованы магнитные свойства кристаллов квазидвумерного металла β'' -(BEDT-TTF)₄K[FeNO(CN)₅]₂ до и после облучения светом и впервые обнаружено влияние фотохромной анионной системы на проводящую органическую систему в катион-радикальной соли с фотохромным анионом.

МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В НАУЧНЫХ РАБОТАХ:

1. **СВ. Капельницкий, Э.Б. Ягубский, Л.А. Куш, И.Ю. Шевякова**, «Образование метастабильных парамагнитных центров в квазидвумерном органическом металле (ET)₄K[FeNO(CN)₅]₂ при облучении светом длиной волны 514 нм» в сб. Актуальные проблемы магнитного резонанса и его положений. Новые аспекты применения магнитного резонанса, под ред. Жихарева В.А., Казань: Хэтер, 2000, 114-117.
2. **И.Ю. Шевякова, Л.И. Бураков, Л.А. Куш, Э.Б. Ягубский, С.С. Хасанов, Л.В. Зорина, Р.П. Шибеева, Н.В. Дричко, И. Олейничак**, «Катион-радикальные соли тетратиотетрацена и тетраселенотетрацена с фотохромным анионом [FeNO(CN)₅]²⁻» *Координационная химия* **28** (7) (2002) 520-529.
3. **N. Drichko, B. Petrov, V.N. Semkin, R.M. Vlasova, I. Olejniczak, E.B. Yagubskii, I. Shevyakova**, «A semiconductor-semiconductor transition in (TSeT)₃[FeNO(CN)₅] followed by infrared spectroscopy» in *Ed Molecular Low Dimensional and Nanostructured Materials for Advanced Applications* (2002) 273-276.
4. **СВ. Капельницкий, Э.Б. Ягубский, Л.А. Куш, И.Ю. Шевякова**, «Фотоиндуцированный переход нитропруссидных анионов [FeNO(CN)₅]²⁻ в метастабильное состояние и локализация электронов в молекулярном металле (BEDT-TTF)₄K[FeNO(CN)₅]₂» *Письма в ЖЭТФ* **76** (3) (2002) 199-203.
5. **I. Yu. Shevyakova, L.V. Zorina, S.S. Khasanov, L.I. Burakov, V.A. Tkacheva, R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, E. Canadell**, «The first

mixed valence radical cation salts of BEDT-TTF with the photochromic metal mononitrosyl complexes $[\text{RuNOX}_5]^{2-}$ ($\text{X}=\text{Br}; \text{Cl}$) as counterions» *J. Solid State Chem.* **168** (2002) 514-523.

6. **R.P. Shibaeva, E.B. Yagubskii, E. Canadell, S.S. Khasanov, L.V. Zorina, L.A. Kushch, T.G. Prokhorova, I. Yu. Shevyakova, L.I. Buravov, V.A. Tkacheva, M. Gener**, «Structure-properties relationships in organic molecular conductors based on radical cation salts with octahedral metal complexes as counterions» *Synth. Met.* **133-134** (2003) 373-375.
7. **S.V. Kapelnitsky, E.B. Yagubskii, L.A. Kushch, I. Yu. Shevyakova**, «Light-induced electron localization in molecular metal $(\text{ET})_4\text{K}[\text{FeNO}(\text{CN})_5]_2$ with photochromic nitroprusside anion» *Synth. Met.* **133-134** (2003) 443-444.
8. **Л. В. Зорина, С. С. Хасанов, Р. П. Шибеева, И. Ю. Шеякова, А.И. Котев, Э. Б. Ягубский**, «Кристаллическая структура новой катион-радикальной соли $(\text{DOET})_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]_{125}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_{1075}$ » *Кристаллография* (в печати).
9. **I. Shevyakova, L. Buravov, V. Tkacheva, L. Zorina, S. Khasanov, S. Simonov, J. Yamada, E. Canadell, R. Shibaeva, E. Yagubskii**, «New organic metals based on BDH-TTP radical cation salts with photochromic nitroprusside anion $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]^{2-}$ » *Adv. Funkt. Mater.* (в печати).